

Hazardous Materials. – 2001. – Vol. B 82. – P. 65 – 75. **10.** *Smith J.* Bubble column reactors for wastewater treatment. 3. Pilot-scale solvent sublation of pyrene and pentachlorophenol from simulated wastewater / *J. Smith, K. Valsaraj* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 36. – P. 903 – 914. **11.** *Womack J. L.* The promise of solvent sublation / *J. L. Womack* // *Separation Science and Technology*. – 1982. – Vol. 7, № 17. – P. 897 – 924. **12.** *Womack J.* Removal of refractory organics from water by aeration. II. Solvent sublation of methylene blue and methyl orange / *J. Womack, J. Lichter, D. Wilson* // *Separation science and technology*. – 1982. – Vol. 17, № 7. – P. 897 – 924. **13.** *Kim Y.-S.* Determination of Zinc and Lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion / [*Y.-S. Kim, Y.-S. Choi, W. Lee, Y.-I. Lee*] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 22, № 8. – P. 821 – 826. **14.** *Kim Y.-S.* Studies on solvent extraction and flotation technique using metal-dithizone Complexes(II). Determination of trace elements in water samples by solvent sublation / *Y.-S. Kim, Y. Choi, H.-S. Choi* // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 19, № 10. – P. 1036 – 1042. **15.** *Kim Y.-S.* Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples / [*Y.-S. Kim, J.-H. Shin, Y. Choi et al.*] // *Microchemical Journal*. – 2001. – Vol. 63, № 2 – 3. – P. 99 – 107. **16.** *Croot P.L.* Determination of Fe(II) and total iron in natural waters with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine (PDT) / *P.L. Croot, K.A. Hunter* // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 406, № 2. – P. 289 – 302. **17.** *Elhanan J.* Solvent sublation of iron (III) Chloride by Tri-n-Octylamine / *J. Elhanan, B.L. Karger* // *Analytical Chemistry*. – 1969. – Vol. 41, № 4. – P. 671 – 674. **18.** *Kim Y.-S.* Solvent sublation of trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole / [*Y.-S. Kim, J.-H. Shin, Y.-S. Choi et al.*] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 22, № 1. – P. 19 – 24. **19.** *Kim Y.-S.* Extraction equilibria and solvent sublation for determination of ultra trace Bi (III), In(III), Tl(III) in water samples by ion-pairs of metal-2-naphthoate complexes and tetrabutylammonium ion / *Y.-S. Kim, Y.-S. Choi, W. Lee* // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 23, № 10. – P. 1381 – 1388. **20.** *Lu Y.-J.* A mathematical model of solvent sublation of some surfactants / *Y.-J. Lu, X.-H. Zhu* // *Talanta*. – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 891 – 898. **21.** *Lu Y.-J.* The kinetics and thermodynamics of surfactants in solvent sublation / [*Y.-J. Lu, Y.-S. Wang, Y. Xiong, X.-H. Zhu*] // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 370. – P. 1071 – 1076. **22.** *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / *Ю.Ю. Лурье* – М.: Химия, 1984. – 448 с.

Поступила до редколегії 22.03.10

УДК 543.426

**О.М. ОГУРЦОВ**, докт. ф.-м. наук, **О.М. БЛИЗНЮК**, канд. техн. наук,  
**Н.Ю. МАСАЛІТІНА**, аспірант, НТУ "ХПІ", м. Київ, Україна

## КІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ НАКОПИЧЕННЯ ДЕФЕКТІВ В РАДІАЦІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ ОПРОМІНЕННЯМ

Запропонована кінетична модель процесу формування точкового дефекту внаслідок релаксації електронних збуджень в конденсованих системах. Проведений аналіз дозових кривих інтенсивності смуг люмінесценції в кристалах інертних елементів. Одержані значення характеристичних кінетичних констант добре узгоджуються з відомою ієрархією процесів релаксації електронних збуджень.

Kinetic model for the process of point defect formation induced by electronic excitation relaxation in condensed systems is proposed. The analysis of dose curves of intensity of noble crystal luminescence bands was made. The determined characteristic kinetic constants are found to be in good agreement with known hierarchy of electronic excitation relaxation processes.

**Вступ.** Серед численних технологій обробки матеріалів однією з найбільш гнучких та адаптовуваних є радіаційна технологія модифікації кристалічної структури опроміненням струменями частинок з низькими енергіями [1]. Нагальність інтеграції до сучасного виробництва цієї технології потребує розробки дистанційних неруйнуючих безперервних аналітичних методів контролю відповідних технологічних процесів. У той же час проблема кінетичного контролю модифікації складу й мікроскопічної структури речовин є однією із центральних проблем аналітичної хімії твердого тіла [2]. Особливо слід відзначити клас ван-дер-ваальсових кристалів, серед яких модельними є атомарні кристали інертних елементів, технологічне використання яких наразі тільки починається, але спектроскопічні характеристики радіаційно-індукованих процесів у яких вже досить докладно досліджені [3]. У попередніх публікаціях були описані люмінесцентні смуги, що використовувались для аналізу [4] (рис. 1), детальна схема установки для вирощування та дослідження кріокристалів [5], та кінетична модель накопичення дефектів внаслідок автолокалізації екситонів [6].

В статті пропонується аналітичний кінетичний метод контролю процесу утворення точкових дефектів, що індуковані локалізацією електронних збуджень, та наводиться застосування цього методу для модельної системи – ван-дер-ваальсових атомарних кріокристалів інертних елементів.

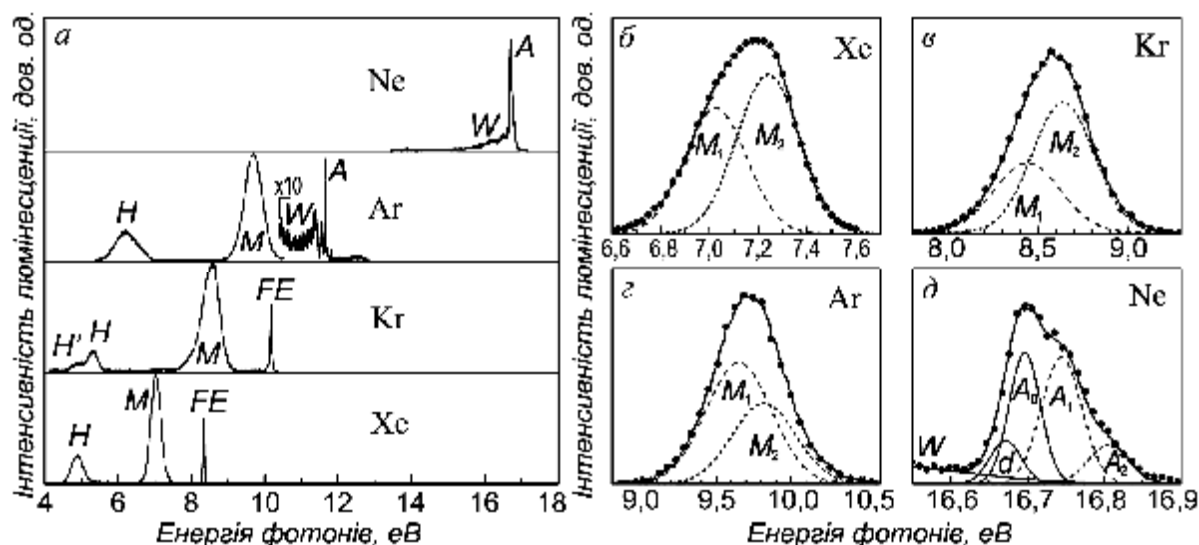


Рис. 1. Люмінесценція атомарних кріокристалів та внутрішня структура смуг

**Математична модель.** Процес утворення та накопичення точкових дефектів будемо розглядати як комбінацію трьох різних процесів [4, 6]:



Як показано у попередніх публікаціях [4, 6, 7] ці процеси відображають локалізацію мобільного збудження,  $E$ , з константою швидкості  $k_1$  на центрі захоплення,  $T$ , і формування збудженого метастабільного локального центру  $MTE$ , який можна розглядати як метастабільний короткоіснуючий дефект ґратки. Радіаційний розпад короткоіснуючого  $MTE$ -центру або повертає ґратку у вихідний стан з константою швидкості  $k_{-1}$ , або формує постійний дефект  $D$  (пару Френкеля) з константою швидкості  $k_2$ . Передбачається, що низька інтенсивність стаціонарного опромінення створює низьку постійну концентрацію мобільних збуджень,  $N_0$ , що є набагато меншою концентрації центрів захоплення,  $n_T \ll N_0$ , і на початку опромінення  $n_T$  може вважатися постійною. Тоді з кінетичного рівняння  $dn_T/dt = k_{-1}n_{MTE} - k_1n_E n_T$  можна визначити константу  $B_1 = k_{-1}/k_1 = n_E n_T (n_{MTE})^{-1}$ , і, з огляду на те, що електронні збудження можуть бути або вільними, або локалізованими,  $N_0 = n_E + n_{MTE}$ , отримати  $dn_D/dt = B_2$ , де  $B_2 = k_2 N_0 n_T (B_1 + n_T)^{-1}$  є постійною величиною. Таким чином, на початковому етапі опромінення (коли концентрація дефектів

$n_D$  мала) концентрація дефектів зростає лінійно з часом,  $n_D = B_2 \cdot t$ , але при  $t \rightarrow \infty$  здійснюється насичення дозових кривих і залежність інтенсивності люмінесценції "дефектних" смуг від часу в умовах стаціонарного опромінення може бути представлена у вигляді

$$I(t) = I_1(0) + K \cdot t \cdot (L + t)^{-1}, \quad (2)$$

де  $I_1(0)$  – початкова інтенсивність "дефектної" люмінесценції внаслідок того, що  $n_D \neq 0$  при  $t = 0$ ;  $K = k_2 N_0$  – значення  $(I_1(t) - I_1(0))$  при  $t \rightarrow \infty$ ;  $L = (k_{-1} + k_2)/(k_1 B_2)$  – характеристичний параметр зразку.

**Застосування методу.** В люмінесценції атомарних кристалів "дефектними" є смуги  $M_1$  у Хе (рис. 1(б)), Кр (рис. 1(в)) та Аг (рис. 1(г)), та смуга  $A_1$  у Не (рис. 1(д)) [3]. Дозові криві при  $T = 5$  К для смуг  $M_1$  у Хе та  $A_1$  у Не при збудженні монохроматичними фотонами з енергіями, відповідно,  $h\nu = 9.15$  еВ, та  $h\nu = 20$  еВ (що нижче за енергію забороненої зони  $E_g$ ) представлені на рис. 2(а). Апроксимація експериментальних даних згідно з (2) дає значення характеристичних констант  $K_{\text{Хе}} = 1,6$ ,  $K_{\text{Не}} = 0,6$ ,  $L_{\text{Хе}} = 2,4 \cdot 10^3$  с,  $L_{\text{Не}} = 1,4 \cdot 10^4$  с, що добре узгоджується з загальним зростанням ефективності дефектоутворення у послідовності Хе, Кр, Аг, Не [3].

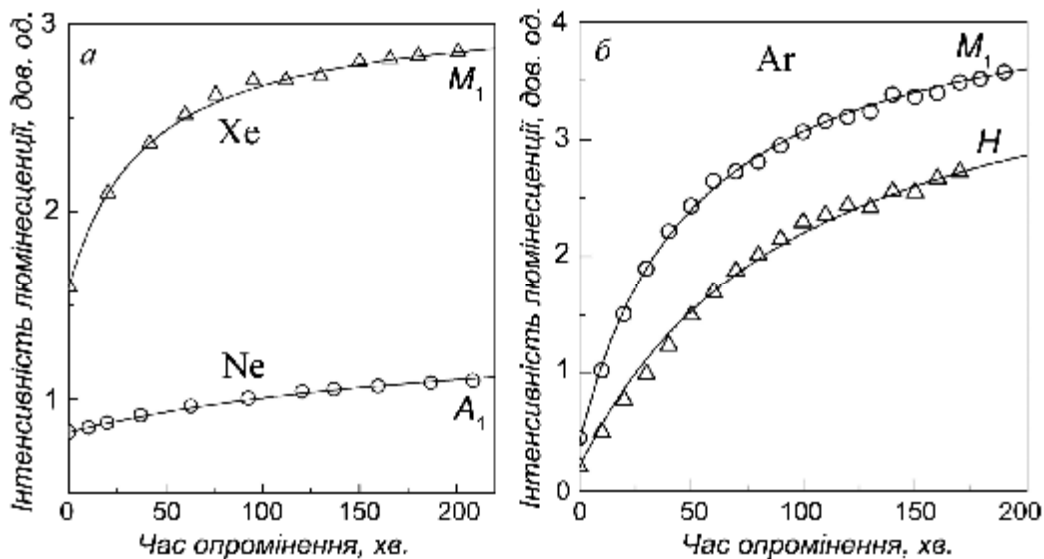


Рис. 2. Дозові криві інтенсивності люмінесцентних смуг

Інший експеримент був проведений з кріокристалами Ag під опроміненням фотонами з енергією  $h\nu = 14.5$  eV ( $h\nu > E_g$ ) при  $T = 20$  К. В цьому випадку на додаток до екситонів також збуджуються електрони та дірки. Автолокалізація дірок призводить до появи у спектрах люмінесценції смуг  $H$  (рис. 1(а)), інтенсивність яких також залежить від дефектності кристалу [3].

На рис. 2(б) представлена еволюція внаслідок опромінення інтенсивності смуг  $M_1$  і  $H$  та апроксимація експериментальних даних за формулою (2). Для даного кристалу ця апроксимація дає значення характеристичних констант  $L_M = 50$  с та  $L_H = 100$  с, що демонструє більшу стабільність іонного збудженого ексимерного центру  $(Ar_2^+)^*$  відносно до нейтрального ексимерного центру  $Ar_2^*$  та підтверджує припущення щодо заселення іонних центрів як під час автолокалізації екситонів, так і внаслідок процесу електрон-діркової рекомбінації. Запропонований метод може бути використаний також для аналізу більш складних процесів, наприклад, формування дефектної фази внаслідок автолокалізації екситонів [6, 7].

**Висновок.** Застосування кінетичного аналізу процесу накопичення дефектів у атомарних кріокристалах дозволило визначити значення параметрів кінетики дефектоутворення та відносну стабільність локалізованих центрів різного типу. Такий підхід дозволяє проводити якісний і кількісний аналіз і сертифікацію кристалів та може бути використаний при розробці дистанційного безперервного аналітичного методу контролю стану зразків у радіаційній технології модифікації структури кристалів опроміненням.

**Список літератури:** 1. Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham. – Cambridge: University Press, 2001. – 520 p. 2. Перес-Бендито Д. Кинетические методы в аналитической химии / Д. Перес-Бендито, М. Сильва. – М.: Мир, 1991. – 395 с. 3. Огурцов А.Н. Модификация криокристаллов электронными возбуждениями: монография / А.Н. Огурцов. – Х.: НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с. 4. Ogurtsov A.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals / A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk // Low Temp. Phys. – 2007. – V. 33, № 6/7. – P. 689 – 693. 5. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах / Огурцов А.Н. // Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – № 11. – С. 39 – 48. 6. Огурцов О.М. Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна // Хім. пром. України. – 2009. – № 4. – С. 10 – 13. 7. Masalitina N.Yu, Evidence of defect phase formation in photoirradiated solid Xe: Steady-state kinetic study / N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk, A.N. Ogurtsov // HASYLAB Jahresbericht 2006. – Hamburg: DESY, 2007. – P. 879 – 880.

Надійшла до редколегії 22.03.10